

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С  
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:  
03 июня 2004 (03.06.2004)

РСТ

(10) Номер международной публикации:  
WO 2004/045744 A1

(51) Международная патентная классификация<sup>7</sup>:  
B01D 53/00, 3/14, C01B 23/00

(74) Агент: ХОРОШКЕЕВ Владимир Александрович;  
121248 Москва, в/я 18 (RU) [KHOROSHKKEEV,  
Vladimir Alexandrovich, Moscow (RU)].

(21) Номер международной заявки: РСТ/RU2003/000431

(81) Указанные государства (национально): CN, CZ,  
DE, GB, JP, KZ, PL, SE, US.

(22) Дата международной подачи:  
7 октября 2003 (07.10.2003)

(84) Указанные государства (регионально): европей-  
ский патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:  
2002130600 15 ноября 2002 (15.11.2002) RU

Опубликована  
С отчётом о международном поиске.

(71) Заявитель и

(72) Изобретатель: САВИНОВ Михаил Юрьевич [RU/  
RU]; 105264 Москва, ул. 9-я Парковая, д. 41, кв. 93  
(RU) [SAVINOV, Mikhail Yurievich, Moscow  
(RU)].

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и дру-  
гих сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям»,  
публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюл-  
летеня РСТ.



WO 2004/045744 A1

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING A KRYPTON-XENON CONCENTRATE AND A DEVICE FOR CARRYING  
OUT SAID METHOD

(54) Название изобретения: СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ КРИПТОНО-КСЕНОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА И УСТРОЙ-  
СТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Abstract: The invention relates to refining and separating a krypton-xenon concentrate. The inventive method consists in dividing said krypton-xenon concentrate into krypton and xenon fractions in a pre-separation column, in addition removing semi-volatile impurities from each fraction, obtaining production krypton and xenon from said refined fractions in krypton and xenon columns and in addition extracting krypton from stripping gas of the krypton column by the rectification thereof. Reflux is formed in condensers-evaporators of the rectification columns in such a way that the formation of a solid phase is excluded. The operation of the rectification columns is initiated by supplying krypton to a contacting space. The inventive device for carrying out said method is also disclosed. Said invention makes it possible to increase the economical efficiency of the production of pure krypton and xenon by means of the maximum extraction thereof from an initial mixture.

[Продолжение на след. странице]

---

(57) Реферат: Изобретение относится к области очистки и разделения криптоно-ксенонового концентрата. Способ включает разделение криптоно-ксенонового концентрата в колонне предварительного разделения на криптоновую и ксеноновую фракции, дополнительную очистку каждой фракции ректификацией от труднолетучих загрязнений, получение из очищенных фракций в криптоновой и ксеноновой колоннах продукционных криптона и ксенона и дополнительное выделение ректификацией криптона из отдувочных газов криптоновой колонны. Образование флегмы в конденсаторах-испарителях ректификационных колонн осуществляют в условиях, исключающих возникновение твердой фазы, а запуск ректификационных колонн в работу производят с подачи в контактное пространство криптона. Предложено устройство для реализации описанного способа. Изобретение позволяет повысить экономичность получения чистых криптона и ксенона в результате их максимального извлечения из исходной смеси.

Способ разделения криптоно-ксенонового концентрата и  
устройство для его осуществления

Изобретение относится к криогенной технике, в частности к очистке и разделению криптоно-ксенонового концентрата, получаемого на воздухоразделительных установках, и может быть использовано в химической и нефтегазовой промышленности.

Известен способ очистки и разделения криптоно-ксенонового концентрата, включающий получение криптоно-ксенонового концентрата методом низкотемпературной ректификации из бедной предварительно очищенной от углеводородов криптоно-ксеноновой смеси, очистку криптоно-ксенонового концентрата от фтор- и/или хлорсодержащих загрязнений и последующее разделение в ректификационной колонне на высокочистый криптон и высокочистый ксенон. Очистка криптоно-ксенонового концентрата от фтор и/или хлорсодержащих загрязнений в известном способе предусмотрена путем химической адсорбции при температуре преимущественно 450 - 550 °С на твердом адсорбенте, содержащем преимущественно более 50 % листовых силикатов с образованием диоксида углерода и воды, поглощение диоксида углерода, и воды в одном из двух переключающихся адсорберов с применением молекулярных сит и удаление следов кислорода при контакте с медно-никелевым катализатором (ЕР 0863375, 1998г.).

Недостатками известного способа являются высокие энергоемкость и металлоемкость, вызванные применением в криогенной технологии высокотемпературных процессов, а также невозможность получения в одной колонне одновременно особо чистых криптона и ксенона.

Наиболее близким по технической сущности к настоящему изобретению является адсорбционно-ректификационный способ разделения газов с применением вымораживания (US 4.417.909, 1983г.), предусматривающий выделение ксенона и криптона из смеси газов, содержащей в своем составе криптон, ксенон, аргон и азот. Согласно известному способу из предварительно очищенного от диоксида углерода и влаги потока газов в адсорбере с силикагелем поглощают ксенон, оставшуюся смесь газов направляют вначале в ректификационную колонну предварительного отделения криптона, а затем в криптоновую колонну. Выделенную при регенерации адсорбера ксеноновую фракцию периодически направляют в вымораживатель, охлаждаемый азотом, где вымораживая ксенон и криптон, удаляют из фракции значительную долю азота с примесью криптона, присоединяя его к потоку газов на входе в колонну предварительного отделения криптона, а ксеноновый концентрат, получаемый после плавления криоосадка, очищают от остатков азота и криптона в ксеноновой колонне.

Недостатками известного способа являются его прерывистость, связанная с применением вымораживателя, периодически заполняемого ксеноновой фракцией, дополнительные затраты хладагента и электроэнергии на чередующиеся процессы захлаживания и нагрева ксеноновой фракции, а также невозможность получения особо чистых криптона и ксенона при наличии в исходной смеси, например, фтор-хлорсодержащих соединений.

Целью изобретения является повышение экономичности при получении особо чистых криптона и ксенона в результате их максимального извлечения из исходной смеси.

Поставленная цель достигается тем, что в способе разделения криптоно-ксенонового концентрата, очищенного от углеводородов, включающего разделение потока криптоно-ксенонового концентрата в предварительной ректификационной колонне с образованием потока криптоновой фракции и потока ксеноновой фракции, подачу и разделение потока криптоновой фракции в продукционной криптоновой колонне с образованием потока продукционного криптона и потока отдувочных газов криптоновой колонны, подачу и разделение потока ксеноновой фракции в продукционной ксеноновой колонне с образованием потока продукционного ксенона и потока отдувочных газов ксеноновой колонны. Отличительной особенностью является то, что поток ксеноновой фракции перед подачей и разделением в продукционной ксеноновой колонне дополнительно разделяют ректификацией в дополнительной ксеноновой колонне с образованием потока очищенной ксеноновой фракции, отбор которой осуществляют из верхней зоны концентрационной части дополнительной ксеноновой колонны и подают на разделение в продукционную ксеноновую колонну, и потока высококипящих примесей. Поток криптоновой фракции перед подачей и разделением в продукционной криптоновой колонне дополнительно разделяют ректификацией в дополнительной криптоновой колонне с образованием потока очищенной криптоновой фракции, который подают на разделение в продукционную криптоновую колонну, и потока промежуточных примесей. Поток отдувочных газов криптоновой колонны дополнительно разделяют ректификацией в колонне выделения криптона с образованием потока низкокипящих примесей и потока выделенного криптона. Поток выделенного криптона и поток отдувочных газов ксеноновой колонны направляют на разделение в предварительную ректификационную колонну. При этом запуск ректификационных колонн в работу осуществляют с подачи в контактное пространство колонн криптона, а образование флегмы в конденсаторах-испарителях ректификационных колонн производят в условиях, исключающих возникновение твердой фазы.

Известно устройство очистки и разделения криптоно-ксенонового концентрата, содержащее соединенные трубопроводами с арматурой низкотемпературную ректифика-

ционную колонну получения криптоно-ксенонового концентрата, сосуд, заполненный твердым сорбентом, содержащим листовые силикаты, для удаления из концентрата при температуре 450 - 550 °С фтор- и/или хлорсодержащих загрязнений, два переключающихся адсорбера, реактор с медно-никелевым катализатором и ректификационную колонну для получения высокочистых криптона и ксенона (EP 0863375, 1998 г.).

Недостатками известного устройства являются высокие энергоемкость и металлоемкость, невозможность получения в одной колонне одновременно особо чистых криптона и ксенона.

Наиболее близким по технической сущности к настоящему изобретению является устройство разделения газов, включающее два адсорбера, заполненные молекулярным ситом, адсорбер с силикагелем, вымораживатель ксенона, ректификационную колонну предварительного отделения криптона, ректификационные колонны криптона и ксенона, соединенные трубопроводами с арматурой (US 4.417.909, 1983г).

Недостатками известного устройства являются прерывность его работы, связанная с применением вымораживателя, периодически заполняемого ксеноновой фракцией, дополнительные затраты хладагента и электроэнергии при захлаживании и нагреве вымораживателя, а также невозможность получения особо чистых криптона и ксенона при наличии в исходной смеси, например, фтор и/или хлорсодержащих загрязнений.

Целью изобретения является повышение экономичности при получении особо чистых криптона и ксенона в результате их максимального извлечения из исходной смеси.

Поставленная цель достигается тем, что устройство разделения криптоно-ксенонового концентрата, очищенного от углеводородов, включает линию потока криптоно-ксенонового концентрата, питающую предварительную ректификационную колонну, продукционную криптоновую колонну с линией потока отдувочных газов криптоновой колонны, соединенную линией потока криптоновой фракции с предварительной ректификационной колонной, продукционную ксеноновую колонну с линией потока отдувочных газов ксеноновой колонны, соединенную линией потока ксеноновой фракции с предварительной ректификационной колонной, каждая из которых снабжена конденсатором-испарителем и термопреобразователем. Отличительной особенностью является то, что на линии потока ксеноновой фракции установлена дополнительная ксеноновая колонна с патрубком в верхней зоне концентрационной части, снабженная линией питания дополнительной ксеноновой колонны, линией потока очищенной ксеноновой фракции, соединенной с патрубком в верхней зоне концентрационной части, и линией потока высококипящих примесей. Линия питания дополнительной ксеноновой колонны соединена

с линией потока ксеноновой фракции. Линия потока очищенной ксеноновой фракции соединена с патрубком выхода потока очищенной ксеноновой фракции и с линией питания продукционной ксеноновой колонны. На линии потока криптоновой фракции установлена дополнительная криптоновая колонна, снабженная линией питания дополнительной криптоновой колонны, линией потока очищенной криптоновой фракции и линией потока промежуточных примесей. Линия питания дополнительной криптоновой колонны соединена с линией потока криптоновой фракции. Линия потока очищенной криптоновой фракции соединена с линией питания продукционной криптоновой колонны. На линии потока отдувочных газов криптоновой колонны дополнительно установлена колонна выделения криптона, снабженная линией питания колонны выделения криптона, линией потока низкокипящих примесей и линией потока выделенного криптона. Линия питания колонны выделения криптона соединена с линией потока отдувочных газов криптоновой колонны, при этом линия потока отдувочных газов ксеноновой колонны, линия потока высококипящих примесей, линия потока промежуточных примесей, линия потока низкокипящих примесей и линия потока выделенного криптона соединены с устройством сбора сдувок и через устройства повышения давления соединены с контактной частью предварительной ректификационной колонны. Концентрационные части колонн дополнительно снабжены штуцерами вывода упреждающих анализов, а термопреобразователи установлены выше подводов потоков питания колонн на расстоянии  $L = (0,4-0,8)H$ , где  $H$  - высота концентрационной части соответствующей колонны. Конденсаторы-испарители колонн содержат замкнутую полость, разделяющую поверхность кипения хладагента и поверхность конденсации паров флегмы, заполненную рабочим телом. Замкнутые полости конденсаторов-испарителей предварительной ректификационной колонны, продукционной криптоновой колонны, продукционной ксеноновой колонны, дополнительной криптоновой колонны и дополнительной ксеноновой колонны частично заполнены насадкой и рабочим телом является смесь кислорода и криптона, а рабочим телом в замкнутой полости конденсатора-испарителя колонны выделения криптона является азот, при этом предварительная ректификационная колонна соединена трубопроводом с источником криптона.

Заявляемый способ разделения криптоно-ксенонового концентрата может быть реализован в заявляемом устройстве, схематично показанным на чертеже.

Устройство (установка) содержит предварительную ректификационную колонну 1, дополнительную криптоновую колонну 2, продукционную криптоновую колонну 3, дополнительную ксеноновую колонну 4, продукционную ксеноновую колонну 5, колонну выделения криптона 6. Каждая ректификационная колонна в голове имеет конденсатор-испаритель 7-1÷7-6, а внизу - куб 8-1÷8-6, снабженный электронагревательным элемен-

том 9-1÷9-6. Куб 8-1 предварительной ректификационной колонны 1 кроме этого содержит испаритель 10.

Каждый конденсатор-испаритель 7-1÷7-6 имеет замкнутую полость 12-1÷12-6, заполняемую рабочим телом. Причем верхняя часть поверхности замкнутой полости имеет тепловое взаимодействие с поверхностью 13-1÷13-6 кипения хладагента, а нижняя часть - с поверхностью 14-1÷14-6 конденсации паров флегмы. При этом средняя часть объема замкнутой полости конденсаторов-испарителей 7-1÷7-5 заполнена насадкой 15-1÷15-5.

Все конденсаторы-испарители имеют патрубки, соединенные с линиями 16-1÷16-6 подвода жидкого хладагента и патрубки, соединенные с линиями 17-1÷17-6 отвода паров хладагента. Замкнутые полости конденсаторов-испарителей имеют патрубки, соединенные с линиями 18-1÷18-6 подачи рабочего тела в жидком состоянии или с линиями 19-1÷19-6 подачи рабочего тела в газообразном состоянии, а также патрубки, соединенные линиями 20-1÷20-5 выпуска рабочего тела в устройство 28 сбора сдувок. Предварительная ректификационная колонна 1 в средней части имеет патрубок, соединенный трубопроводом через испаритель 10 с линией 21 потока криптоно-ксенонового концентрата (поток А), в верхней части патрубков, соединенный линией 22 потока криптоновой фракции (поток Б) с патрубком в средней части дополнительной криптоновой колонны 2, а в нижней части куб 8-1 имеет патрубок, соединенный линией 23 потока ксеноновой фракции (поток В) с патрубком в средней части дополнительной ксеноновой колонны 4.

Дополнительная криптоновая колонна 2 имеет в верхней части патрубок, соединенный линией 24 потока очищенной криптоновой фракции (поток Г) с патрубком в средней части продукционной криптоновой колонны 3, а в нижней части, в кубе 8-2 патрубок, соединенный линией 25 потока промежуточных примесей (поток Д) через испаритель 26 и устройство 27 повышения давления с патрубком, расположенным в нижней части контактного пространства предварительной ректификационной колонны 1, или после испарителя 26 с устройством 28 сбора сдувок или с выходом из установки.

Продукционная криптоновая колонна 3 имеет в верхней части патрубок, соединенный линией 29 потока отдувочных газов криптоновой колонны (поток Е) с патрубком в средней части колонны выделения криптона б, а в нижней части в кубе 8-3 патрубок, соединенный линией 30 потока продукционного криптона (поток Ж) через испаритель 26 с выходом из установки.

Дополнительная ксеноновая колонна 4 имеет в верхней части патрубок, соединенный линией 31 потока очищенной ксеноновой фракции (поток З) с патрубком в средней части продукционной ксеноновой колонны 5, в верхней зоне концентрационной части патрубков, соединенный линией 44 с линией 31, а в нижней части в кубе 8-4 патрубок, со-

единенный линией 32 потока высококипящих примесей (поток И) через испаритель 26 и устройство повышения давления 33 с патрубком, расположенным в нижней части контактного пространства предварительной ректификационной колонны 1, или после испарителя 26 с устройством 28 сбора сдувок или с выходом из установки.

Производственная ксеноновая колонна 5 имеет в верхней части патрубок, соединенный линией 34 потока отдувочных газов ксеноновой колонны (поток К) с устройством 28 сбора сдувок или через устройство 35 повышения давления с патрубком, расположенным в нижней части контактного пространства предварительной ректификационной колонны 1, а в нижней части в кубе 8-5 патрубок, соединенный линией 36 потока производственного ксенона (поток Л) через испаритель 26 с выходом из установки.

Колонна выделения криптона 6 имеет в верхней части патрубок, соединенный линией 37 потока низкокипящих примесей (поток М) с устройством 28 сбора сдувок или через устройство 43 повышения давления с патрубком, расположенным в нижней части контактного пространства предварительной ректификационной колонны 1, или с выходом из установки, а в нижней части в кубе 8-6 патрубок, соединенный линией 38 потока выделенного криптона (поток Н) через испаритель 26 с устройством 28 сбора сдувок или через устройство 41 повышения давления с патрубком, расположенным в нижней части контактного пространства предварительной ректификационной колонны 1 или с выходом из установки.

Для запуска устройства в работу в схеме предусмотрен источник 39 криптона, который соединен линией 40 подачи криптона (потока О) с предварительной ректификационной колонной 1.

Все ректификационные колонны содержат термопреобразователи Т 1-1÷Т 1-6 измерения температур жидкости в кубе, термопреобразователи Т2-1÷Т2-6 измерения температур среды, установленные в сечении верхней (концентрационной) части, находящемся выше ввода потоков А, Б, В, Г, З, Е на расстоянии  $L$  составляющем от 0,4 до 0,8 высоты Н концентрационной части соответствующей колонны, штуцеры А 1-1÷А 1-6 вывода анализных труб из паровой зоны куба, пробоотборники А2-1÷А2-6 вывода паровой фазы, установленные на расстоянии  $L_1 = 0,5 \div 1,0$  м от верха концентрационной части и штуцеры М1÷М6 вывода импульсных труб к пневмопреобразователям. Штуцеры А3-1÷А3-6 для вывода анализных труб установлены также соответственно на линиях потоков Б, Г, Е, З, К, М и штуцер А4-1 на линии потока В. Все ректификационные колонны и низкотемпературные трубопроводы помещены в изолирующем кожухе 11 и засыпаны теплоизолятором, например, перлитовым порошком.

Способ разделения криптоно-ксенонового концентрата осуществляется следую-



щим образом.

В предварительно вакуумированные контактные пространства ректификационных колонн 1÷6 подают по линии 40 из источника 39 криптона поток О криптона, поддерживая давление после редуктора от 0,15 до 0,3 МПа, преимущественно 0,2 МПа. Одновременно по линиям 16-1÷16-6 подают к поверхностям кипения хладагента 13-1÷ 13-6 конденсаторов-испарителей 7-1÷ 7-6 жидкий азот, используемый в качестве хладагента, который кипит под давлением 0,11-0,15 МПа, а образовавшиеся пары отводят по линиям 17-1÷17-6. После завершения захлаживания поверхностей кипения, которое характеризуется резким уменьшением количества отводимого по линиям 17-1÷17-6 пара, в замкнутые полости 12-1÷12-5 конденсаторов-испарителей 7-1÷7-5 подают в качестве рабочего тела кислородо-криптоновую смесь, содержащую 40÷90 % криптона, в газообразном по линиям 19-1÷19-5 или в жидком по линиям 18-1÷18-5 состояниях, в замкнутую полость 12-6 конденсатора-испарителя 7-6 подают в качестве рабочего тела газообразный азот по линии 19-6 или жидкий азот - по линии 18-6. При подаче кислородно-криптоновой смеси в газообразном состоянии давление смеси поддерживают от 0,2 до 0,7 МПа, преимущественно 0,3 МПа, при подаче газообразного азота давление на входе поддерживают 2,4-3,0 МПа, преимущественно 2,5 МПа. После конденсации необходимого количества рабочего тела, определяемого по уровню в нижней части поверхности замкнутой полости, подача его прекращается. При подаче рабочего тела в жидком состоянии образовавшийся при захлаживании пар конденсируют в верхней части поверхности замкнутой полости. Одновременно с появлением жидкости рабочего тела в нижней части поверхности замкнутой полости начинается конденсация криптона и дальнейшее захлаживание ректификационных колонн. При появлении жидкого криптона в кубах 8-1÷8-6 процесс захлаживания закончен, к электронагревательным элементам 9-1-9-6 подводят электрическую мощность, колонны переводят в режим "бесконечной флегмы" путем изменения расхода хладагента, а в замкнутой полости конденсаторов-испарителей поддерживают давление, позволяющее с одной стороны установить рабочее давление в контактной полости ректификационных колонн, а с другой - температуру поверхности конденсации паров флегмы выше температуры замерзания криптона, то есть исключаящую намерзание льда.

Криптоно-ксеноновый концентрат, получаемый на воздухоразделительных установках, очищенный от углеводородов, содержащий в своем составе криптон Кг, ксенон Хе с примесями, например, азота N<sub>2</sub>, кислорода O<sub>2</sub>, аргона Ar, неона Ne, гелия He, водорода H<sub>2</sub>, оксида углерода CO, тетрафторметана CF<sub>4</sub>, гексафторэтана C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, монофтортрихлорметана ( фреон 11) CFC13, дифтордихлорметана ( фреон 12) CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и др. подают по линии 21 преимущественно при давлении 0,2-0,25 МПа в предварительную ректификаци-

онную колонну 1, флегмой в которой является конденсат криптона. В результате процесса ректификации в кубе 8-1 собирается ксеноновая фракция, содержащая весь ксенон и высококипящие по отношению к криптону примеси, например,  $C_2F_6$ ,  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$  и др., а также небольшое, специально поддерживаемое количество криптона (2-5%об), а в голове колонны - криптоновая фракция, содержащая криптон, летучие по отношению к криптону примеси, а также  $CF_4$  и др. примеси, имеющие близкую к криптону температуру кипения. Процесс ректификации ведут по показаниям пневмопреобразователя, подключенного к штуцеру M1, термопреобразователей Т 1-1 и Т2-1, анализов, взятых из штуцеров А 1-1 А3-1, А4-1, и анализа, взятого из пробоотборника А2-1, причем термопреобразователь Т2-1, установленный на расстоянии  $L = (0,4 \div 0,8)H$  выше ввода потока А, где Н - в данном случае высота концентрационной части предварительной ректификационной колонны, находится в зоне максимального изменения концентраций и поэтому является весьма чувствительным к изменению режима, а анализ из пробоотборника А2-1 является упреждающим для принятия мер по исключению, например, выхода ксенона к поверхности конденсации.

В замкнутой полости 12-1 при содержании криптона, например, 80 %об. поддерживают давление 0,25 МПа, что обеспечивает минимальную разность температур по незамерзаемости криптона приблизительно 2 К. Такое низкое давление в замкнутой полости обусловлено применением в качестве рабочего тела смеси криптона и кислорода с разделением компонентов смеси на насадке 15-1, в результате чего температура кипения смеси в нижней части замкнутой полости выше температуры конденсации кислорода в верхней части замкнутой полости на 18 К. Исключение условий образования льда на поверхности конденсации 14-1, а также на поверхности конденсации 14-2÷14-6 в других конденсаторах-испарителях предотвращает возможность останова установки в связи с забивкой ректификационных колонн, необходимостью их отогрева и последующего пуска.

Из головы предварительной ректификационной колонны 1 по линии 22 направляют поток криптоновой фракции в дополнительную криптоновую колонну 1, где флегмой является конденсат криптона. Поскольку тетрафторметан  $CF_4$  и другие примеси, имеющие при одинаковом давлении температуру кипения выше, чем температура кипения криптона, являются труднолетучими по отношению к криптону, они вместе с криптоном концентрируются в кубе 8-2 колонны, откуда по линии 25 потока промежуточных примесей через испаритель 26 могут быть выведены из установки и использованы как конечный продукт, например, при применении криптона в качестве газа-наполнителя оконных стеклопакетов или направлены в устройство 28 сбора сдувок или через устройство 27 повышения давления возвращены в контактную часть предварительной ректификационной ко-

лонны 1.

Из головы колонны 2 выводят по линии 24 поток очищенной криптоновой фракции, уже не содержащий труднолетучих по отношению к криптону примесей и направляют в среднюю часть производной криптоновой колонны 3, где флегмой является конденсат криптона. В результате процесса ректификации в кубе 8-3 собирается производный криптон, который по линии 30 потока производного криптона выводят из установки, а из головы производной криптоновой колонны 3 по линии 29 выводят поток отдувочных газов криптоновой колонны, который в своем составе содержит криптон и все летучие по отношению к криптону вещества и направляют в среднюю часть колонны выделения криптона 6. Как уже отмечалось выше, в замкнутой полости 12-6 конденсатора-испарителя 7-6 находится азот при давлении приблизительно 2,5 МПа, а в контактной полости колонны криптон. Поэтому в начале пуска установки флегмой в колонне выделения криптона является конденсат криптона, который образуется на поверхности конденсации 14-6 без возникновения твердой фазы.

По мере подачи в колонну выделения криптона потока отдувочных газов криптоновой колонны давление в ней увеличивается, его уменьшают до прежнего значения отводом неконденсирующихся газов по линии 37 потока низкокипящих примесей и одновременным постепенным уменьшением давления азота в замкнутой полости 12-6, которое осуществляют увеличением поверхности 13-6 кипения хладагента путем увеличения его уровня. При уменьшении давления азота в замкнутой полости 12-6 до 0,2-0,25 МПа флегма в колонне выделения криптона уже состоит из смеси низкокипящих жидкостей ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ ), а содержание криптона в линии 37 потока низкокипящих примесей не превышает 0,3% об. При этом подачу хладагента в конденсатор-испаритель 7-6 переводят на линию 16-6 непосредственно в замкнутую полость 12-6 с выводом пара хладагента по линии 20-6.

Поток низкокипящих примесей М из головы колонны выделения криптона 6 выводят из установки или направляют в устройство 28 сбора сдувок или через устройство 43 повышения давления возвращают в контактное пространство предварительной ректификационной колонны 1. Из куба 8-6 поток выделенного криптона Н через испаритель 26 выводят из установки или направляют в устройство 28 сбора сдувок или через устройство 41 повышения давления возвращают в контактное пространство предварительной ректификационной колонны 1.

Из куба 8-1 предварительной ректификационной колонны 1 поток ксеноновой фракции В направляют по линии 23 в среднюю часть дополнительной ксеноновой колонны 4. При этом одновременно в замкнутой полости 12-4 конденсатора-испарителя 7-4

производят постепенное повышение давления кислородно-криптоновой смеси до  $\sim 2,5$  МПа, которое осуществляют уменьшением поверхности 13-4 кипения хладагента путем уменьшения его уровня. При достижении давления  $\sim 2,5$  МПа на поверхности конденсации 14-4 образуется ксеноновая флегма, а криптон становится неконденсирующимся газом. В результате процесса ректификации в кубе 8-4 вместе с частью ксенона концентрируются все примеси, находящиеся в потоке ксеноновой фракции, имеющие температуру кипения выше, чем температура кипения ксенона, в т.ч.  $C_2F_6$ ,  $CFC1_3$ ,  $CF_2Cl_2$ , и др. Из куба 8-4 поток высококипящих примесей И по линии 32 через испаритель 26 выводят из установки как конечный продукт, например, при применении ксенона в качестве газонаполнителя оконных стеклопакетов или возвращают через устройство 33 повышения давления в контактное пространство предварительной ректификационной колонны 1 или направляют в устройство 28 сбора сдувок.

Из головы дополнительной ксеноновой колонны 4 по линии 31 или из верхней зоны концентрационной части дополнительной ксеноновой колонны 4 по линии 44 поток очищенной ксеноновой фракции 3, содержащий в своем составе только ксенон и криптон, направляют в среднюю часть продукционной ксеноновой колонны 5, где флегмой является конденсат криптона. В результате процесса ректификации в кубе 8-5 собирается продукционный ксенон, который по линии 36 через испаритель 26 выводят из установки, а из головы продукционной ксеноновой колонны по линии 34 выводят поток отдувочных газов ксеноновой колонны К, который направляют в устройство 28 сбора сдувок или через устройство 35 повышения давления возвращают в контактное пространство предварительной ректификационной колонны 1.

При отборе очищенной фракции из верхней зоны концентрационной части дополнительной ксеноновой колонны 4 по линии 44 в дополнительной ксеноновой колонне флегмой является конденсат криптона, что позволяет уменьшить рабочее давление кислородно-криптоновой смеси в замкнутой полости 12-4 конденсатора-испарителя 7-4 с  $2,5$  МПа до  $0,2 - 0,25$  МПа.

При необходимости остановки установки все содержимое контактного пространства колонн 1,2,3 после испарения перепускают в колонны 4 и 6, откуда по линиям соответственно 32 и 38 направляют в устройство 28 сбора сдувок и далее через устройство 35 повышения давления по линии 42 выводят из установки в хранилище для последующей переработки. После сброса содержимого контактного пространства колонн в устройство 28 сбора сдувок, выпускают кислородно-криптоновую смесь из замкнутых пространств 15-1÷15-5 конденсаторов-испарителей соответственно по линиям 20-1÷20-5, откуда через устройство 35 повышения давления по линии 42 направляют ее из установки в отдельное

хранилище для последующего использования по назначению.

Предлагаемые способ и устройство разделения криптоно-ксенонового концентрата практически с любыми примесями позволяют достичь коэффициент извлечения по криптону и ксенону не менее 0,99995 при содержании примесей в продукционных криптоно и ксеноне не более  $10 \cdot 10^{-11}$  об.доли.

Предложенные способ разделения криптоно-ксенонового концентрата и устройство для его осуществления позволяют повысить экономичность при получении особо чистых криптона и ксенона за счет их максимального извлечения и непрерывности процесса.

## Формула изобретения.

1. Способ разделения криптоно-ксенонового концентрата, очищенного от углеводородов, включающий разделение потока криптоно-ксенонового концентрата в предварительной ректификационной колонне с образованием потока криптоновой фракции и потока ксеноновой фракции, подачу и разделение потока криптоновой фракции в продукционной криптоновой колонне с образованием потока продукционного криптона и потока отдувочных газов криптоновой колонны, подачу и разделение потока ксеноновой фракции в продукционной ксеноновой колонне с образованием потока продукционного ксенона и потока отдувочных газов ксеноновой колонны, отличающийся тем, что поток ксеноновой фракции перед подачей и разделением в продукционной ксеноновой колонне дополнительно разделяют ректификацией в дополнительной ксеноновой колонне с образованием потока очищенной ксеноновой фракции, отбор которой осуществляют из верхней зоны концентрационной части дополнительной ксеноновой колонны и подают на разделение в продукционную ксеноновую колонну, и потока высококипящих примесей, поток криптоновой фракции перед подачей и разделением в продукционной криптоновой колонне дополнительно разделяют ректификацией в дополнительной криптоновой колонне с образованием потока очищенной криптоновой фракции, который подают на разделение в продукционную криптоновую колонну, и потока промежуточных примесей, поток отдувочных газов криптоновой колонны дополнительно разделяют ректификацией в колонне выделения криптона с образованием потока низкокипящих примесей и потока выделенного криптона, причем поток выделенного криптона и поток отдувочных газов ксеноновой колонны направляют на разделение в предварительную ректификационную колонну, при этом запуск ректификационных колонн в работу осуществляют с подачи в контактное пространство колонн криптона.

2. Способ разделения криптоно-ксенонового концентрата, очищенного от углеводородов по п.1, отличающийся тем, что образование флегмы в конденсаторах-испарителях ректификационных колонн производят в условиях, исключающих возникновение твердой фазы.

3. Устройство для разделения криптоно-ксенонового концентрата, очищенного от углеводородов, включающее линию потока криптоно-ксенонового концентрата, питающую предварительную ректификационную колонну, продукционную криптоновую колонну с линией потока отдувочных газов криптоновой колонны, соединенную линией потока криптоновой фракции с предварительной ректификационной колонной, продукцион-

ную ксеноновую колонну с линией потока отдувочных газов ксеноновой колонны, соединенную линией потока ксеноновой фракции с предварительной ректификационной колонной, каждая из которых снабжена конденсатором-испарителем и термопреобразователем, отличающееся тем, что на линии потока ксеноновой фракции установлена дополнительная ксеноновая колонна с патрубком выхода потока очищенной ксеноновой фракции в верхней зоне концентрационной части, снабженная линией питания дополнительной ксеноновой колонны, линией потока очищенной ксеноновой фракции и линией потока высококипящих примесей, причем линия питания дополнительной ксеноновой колонны соединена с линией потока ксеноновой фракции, линия потока очищенной ксеноновой фракции соединена с патрубком выхода потока очищенной ксеноновой фракции и с линией питания продукционной ксеноновой колонны, на линии потока криптоновой фракции установлена дополнительная криптоновая колонна, снабженная линией питания дополнительной криптоновой колонны, линией потока очищенной, криптоновой фракции и линией потока промежуточных примесей, причем линия питания дополнительной криптоновой колонны соединена с линией потока криптоновой фракции, линия потока очищенной криптоновой фракции соединена с линией питания продукционной криптоновой колонны, на линии потока отдувочных газов криптоновой колонны дополнительно установлена колонна выделения криптона, снабженная линией питания колонны выделения криптона, линией потока низкокипящих примесей и линией потока выделенного криптона, причем линия питания колонны выделения криптона соединена с линией потока отдувочных газов криптоновой колонны, при этом линия потока отдувочных газов ксеноновой колонны, линия потока высококипящих примесей, линия потока промежуточных примесей, линия потока низкокипящих примесей и линия потока выделенного криптона соединены с устройством сбора сдувок и через устройства повышения давления соединены с контактной частью предварительной ректификационной колонны, причем концентрационные части колонн дополнительно снабжены штуцерами вывода упреждающих анализов, а термопреобразователи установлены выше подводов потоков питания колонн на расстоянии  $L=(0,4 - 0,8)H$ , где  $H$ -высота концентрационной части соответствующей колонны.

4. Устройство для разделения криптоно-ксенонового концентрата, очищенного от углеводородов по п. 3, отличающееся тем, что конденсаторы-испарители колонн содержат замкнутую полость, разделяющую поверхность кипения хладагента и поверхность конденсации паров флегмы, заполненную рабочим телом, причем замкнутые полости конденсаторов-испарителей предварительной ректификационной колонны, продукционной криптоновой колонны, продукционной ксеноновой колонны, дополнительной криптоновой колонны и дополнительной ксеноновой колонны частично заполнены насадкой и рабочим

WO 2004/045744

РСТ/RU2003/000431

телом является смесь кислорода и криптона, а рабочим телом в замкнутой полости конденсатора-испарителя колонны выделения криптона является азот, при этом предварительная ректификационная колонна соединена трубопроводом с источником криптона.



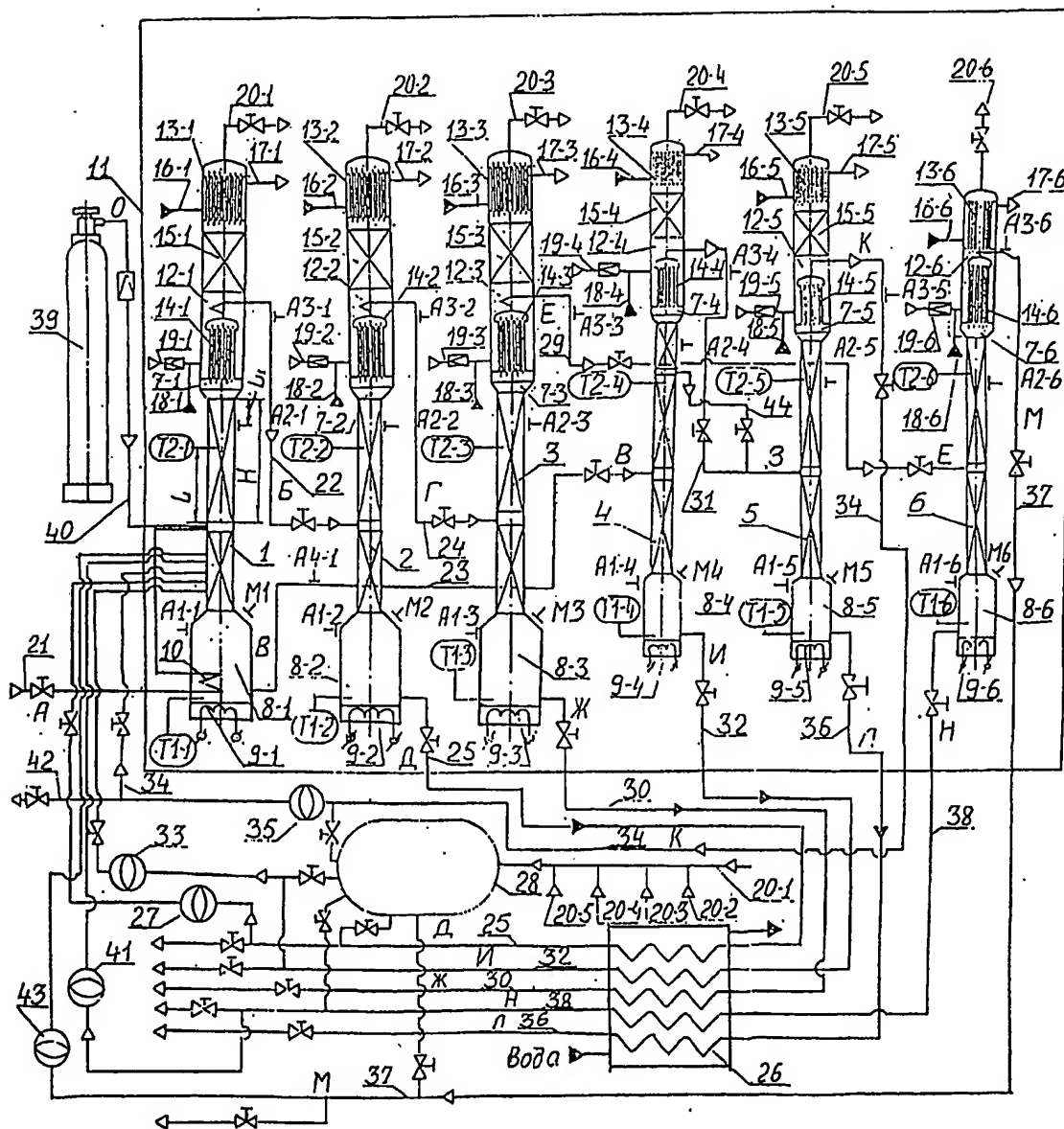


Fig. 1